第 28 卷　第 1 期　腐蚀科学与防护技术　Vol.28　No.1
2016年 1 月　CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY　Jan.　2016

H_2S 腐蚀产物膜对 MS X65 管线钢氢渗透动力学行为的影响

程 攀　黄 峰　赵小宇　刘 静　胡 骞

武汉科技大学 耐火材料与冶金国家重点实验室 武汉 430081

摘要：采用电化学循环伏安法于酸性环境中在MS X65管线钢表面"原位"快速生成腐蚀产物膜，利用改进的Davanathan-Stachurski双电池渗氢装置测量氢渗透曲线，研究H_2S腐蚀产物膜对氢渗透动力学行为的影响规律。结果表明：无腐蚀产物膜时，相同pH值下，稳态渗氢电流 (i_∞)、氢表观扩散系数 (D_{app}) 和阴极侧氢浓度 (c_{app}) 均随H_2S浓度 ([H_2S]) 的增加而增加；相同H_2S浓度下，i_∞, D_{app}和 c_{app}均随pH值的增加而减小。H_2S腐蚀产物膜对氢渗透有一定的阻碍作用，且其阻碍作用大小随着腐蚀产物膜形貌、相态变化而变化。晶态FeS和四方相硫铁矿两种相态共存的腐蚀产物膜对氢渗透行为的阻碍作用比非晶态的FeS腐蚀产物膜大。

关键词：MS X65管线钢　电化学循环伏安法　H_2S腐蚀产物膜

中图分类号：TG172　**文献标识码：**A　**文章编号：**1002-6495(2016)01-0021-06

Effect of H_2S Corrosion Product Film on Hydrogen Permeation Kinetics of MS X65 Pipeline Steel

CHENG Pan, HUANG Feng, ZHAO Xiaoyu, LIU Jing, HU Qian

State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China

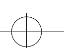
Abstract: Corrosion product film on the surface of MS X65 pipeline steel was prepared in a H_2S containing acidic medium by electrochemical cyclic voltammetry (CV) technique, and then the influence of the corrosion product film on hydrogen permeation kinetics of the steel was investigated with an improved Davanathan-Stachurski double cell. The results indicated that, the steady current (i_∞), apparent diffusivity (D_{app}) and apparent hydrogen solubility (c_{app}) for the steel without corrosion product film increased with the increasing H_2S content by a desired pH value, but decreased with the increasing pH value by a desired H_2S concentration. The corrosion product film composed of a mixture of crystalline FeS and tetragonal phase pyrite could be very effective in suppression of the hydrogen permeation for MS X65 pipeline steel.

Key words: MS X65 pipeline steel, electrochemical cyclic voltammetry, H_2S corrosion product film

1 前言

我国开采的油气田中大部分都含有较高的H_2S，在湿的H_2S环境中石油管道的腐蚀较为严重，一旦发生事故，造成的后果非常严重，由此使得管线材料失效和安全问题日益受到关注，这就要求管线材料要有良好的抗H_2S腐蚀的能力[1,2]。在湿的H_2S环境中，管线钢主要失效模式是氢致开裂 (HIC) 和H_2S应力腐蚀开裂 (SSCC)，其产生的主要机理是氢在钢中的扩散与渗透[3,4]。氢原子的扩散和渗透与管

定稿日期：2015-11-14
基金项目：国家自然科学基金项目 (51201119) 资助
作者简介：程攀，男，1991年生，硕士生
通讯作者：黄峰，E-mail：Huangfeng@wust.edu.cu，研究方向为材料电化学及钢铁材料腐蚀与防护
DOI：10.11903/1002.6495.2015.279



线钢表面的腐蚀产物膜的物理化学性能密切相关，而不同的H_2S浓度与环境pH值直接影响腐蚀产物膜的物理化学性能[5,6]。Hernandez-Espejel等[7]指出在酸性H_2S环境中，钢铁表面主要生成的是非化学计量比的硫铁腐蚀产物，其对基体是否具有保护性由其化学成分决定。Ma等[5]研究发现，Fe在较低浓度的H_2S酸性溶液中经过长时间 (大于2 h) 的浸泡，由于在电极表面形成FeS保护膜，Fe的腐蚀速率明显降低。李晓刚等[8]研究认为，钢在H_2S环境中的腐蚀阳极反应主要取决于FeS_x膜的结构和厚度，而阴极反应不但取决于溶液中的pH值，而且和膜的结构、厚度有关。由此可以推测腐蚀产物膜的生成改变了溶液-金属界面反应以及氢扩散的动力学行为，而且这种改变与腐蚀产物膜的结构、化学成分以及离子选择性密切相关，而有关这方面的研究工作很少见到相关报道。

本文以武汉钢铁 (集团) 公司生产的MS X65管线钢为实验对象，采用电化学循环伏安方法在钢试样表面“原位”快速生成H_2S腐蚀产物膜，研究膜下的氢渗透电流、扩散系数等的变化规律，阐明H_2S腐蚀产物膜的物理化学性能对氢渗透行为的影响规律，进而为管线钢在H_2S环境中防腐措施的制定提供理论指导和数据支持。

2 实验方法

本实验装置采用一种改进的Davanathan-Stachurski渗氢装置，它由一个典型的三电极密封双电解池和一个缓冲升降装置组成，如图1所示。实验仪器采用型号为CHI660A电化学工作站。实验试剂采用分析纯的NaCl，Na_2S和HCl。用稀盐酸分别配置出3种不同的酸性pH值为3.5、4.5和5.5的5% NaCl溶液，并向溶液中通入30 min的惰性气体 (氩气) 去除溶解氧，然后添加适量的Na_2S，配制3种H_2S浓度分别为0.2，2和20 mmol/L的溶液。根据下列反应式，Na_2S在酸性溶液中可解离出H_2S[9,10]：

$$Na_2S + 2H^+ \rightarrow 2Na^+ + H_2S \tag{1}$$

实验材料为武汉钢铁 (集团) 公司生产的MS X65管线钢，主要化学成分 (质量分数，%) 为：C 0.08，Si 0.22，Mn 1.57，P 0.01，S 0.004，Fe余量，其金相显微组织照片如图2所示。MS X65管线钢的基体组织为晶界光滑且呈现出多边形的铁素体和少量以颗粒状或者短棒状分布在铁素体晶粒中的珠光体[11]。本实验所采用的试样尺寸均为30 mm×20 mm，厚度约为1 mm的长方体薄片，实验前将试样用400#至1500#SiC砂纸逐级进行打磨，然后进行抛光，依次用蒸馏水、酒精清洗后用冷风吹干，并用游标卡尺测量试样的厚度后放入干燥箱中待用。

渗氢曲线的测量用改进后的Davanathan-Stachurski装置，如图1所示，左侧为氢检测室，中间为充氢室，实验前将试样固定在两室之间并密封好，暴露在两室之间的试样面积大约为1 cm^2，左侧氢探测室倒入除氧后的0.1 mol/L NaOH溶液，用恒电位仪施加0.3 V相对于参比电极的电极电位氧化从试样内部扩散出来的氢原子，使背景电流密度小于0.5 μA/cm^2，再向充氢室倒入不同pH值、不同H_2S浓度的反应溶液，开始测量记录阳极侧氢的氧化电流，得到渗氢曲线。

采用图1实验装置，以管线钢试样为工作电极，铂片和甘汞电极分别为辅助电极和参比电极，采用电化学循环伏安法在不同H_2S浓度、pH值溶液中快速生成H_2S腐蚀产物膜，扫描速率为5 mV/s，扫描电位范围为−0.2~−1.0 V，循环扫描1周。不同实验体系下可得到不同化学成分和组织结构的腐蚀产物。

将反应溶液倒入充氢室，除氧30 min后用电化学循环伏安法快速生成H_2S腐蚀产物膜，然后降低缓冲装置的高度，利用重力作用将充氢室中的H_2S溶液引出到可升降调节的实验容器中，接着向氢检测室倒入除氧后的0.1 mol/L NaOH溶液，使背景电

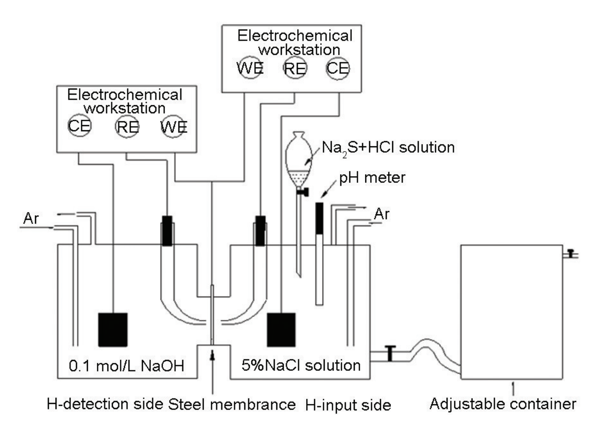


图1 改进后的实验装置简图

Fig.1 Improved Davanathan-Stachurski experiment device



图2 MS X65管线钢的显微组织图

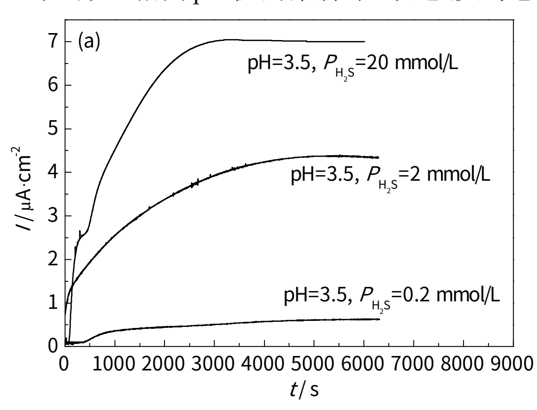
Fig.2 Microscopic structure of the MS X65 pipeline steel

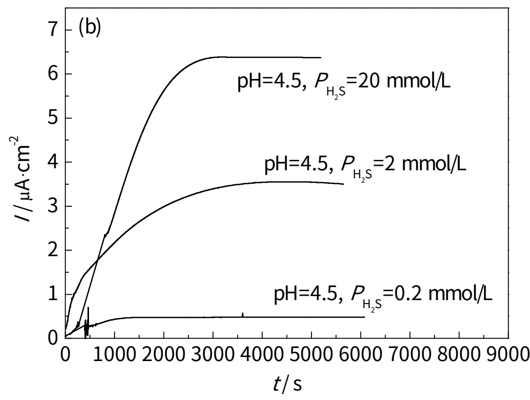
流密度衰减到小于0.5 μA/cm²，最后将重新配制并除氧的不同H_2S浓度、pH值溶液加入到可升降的缓冲容器中，并慢慢升起缓冲容器，将H_2S溶液引回到充氢室中，开始测量记录阳极侧氢的氧化电流，从而得到膜下渗氢曲线。

3 结果与讨论

3.1 无腐蚀产物膜时，pH值和H_2S浓度对氢渗透行为的影响

图3给出了MS X65管线钢试样在不同pH值，不同H_2S浓度条件下所测得的氢渗透曲线。从图3a~c中可见，相同pH值的条件下，稳态渗氢电流密度随H_2S浓度的增大而增大，而在相同的H_2S浓度下，稳态渗氢电流密度随pH值的增大而减小。根据文献[12,13]可知，H_2S浓度越高，为腐蚀反应提供的H^+越多，被还原的氢原子也就越多，且H_2S起到毒化剂的作用，阻碍原子氢结合成分子氢，未结合的氢原子在钢表面聚集，可扩散氢的浓度越大，促进氢原子进入钢基体，因此，氢扩散的速度越快，从钢基体中渗透过去的氢原子被氧化生成的电流密度就越大。而在相同H_2S浓度下，由H_2S在溶液中的离子间的相互作用可知，随着pH值的增大，H_2S会电离出更多的HS^-、S^{2-}，而由文献[14-16]可知，不同离子对氢原子结合成氢分子的毒化作用由大到小排序：$H_2S>HS^->S^{2-}$，所以随着pH值的升高，不仅使得溶液中的H^+数量变少，进入钢基体中的H减少，且毒化作用变小，可扩散氢的浓度相应变小，因此，氢扩散的速度变小，稳态渗氢电流密度变小。





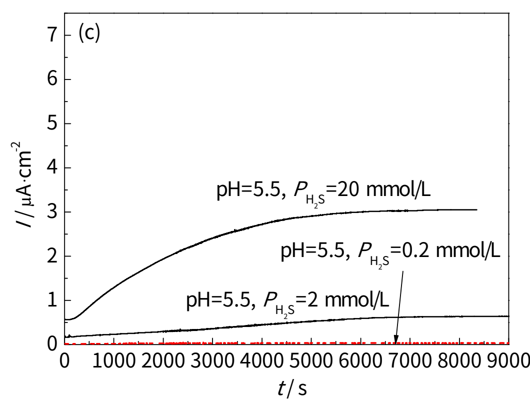


图3 MS X65管线钢在不同pH值、不同H_2S浓度下的氢渗透曲线

Fig.3 Hydrogen permeation curves of MS X65 steel in the solution with different pH value and [H_2S]: (a) pH=3.5 with different [H_2S], (b) pH=4.5 with different [H_2S], (c) pH=5.5 with different [H_2S]

为了进一步探究pH值和H_2S浓度对氢渗透动力学行为的影响，根据公式(1~3)计算出MS X65管线钢在不同H_2S浓度和不同pH值下的氢渗透动力学参数[17,18]，如表1所示。

$$J_\infty = \frac{i_\infty}{FA} \tag{2}$$

$$D_{app} = \frac{d^2}{6t_L} \tag{3}$$

$$c_{app} = \frac{J_\infty d}{D_{eff}} \tag{4}$$

式中，A为试样面积，F为法拉第常数，d为试样厚度，i为阳极电流，i_∞为稳态渗氢电流，t_L为滞后时间(即i/i_∞=0.63所对应的时间)，J_∞为氢渗透通量，D_{app}为氢表观扩散系数，c_{app}为阴极侧氢浓度。

表1 MS X65管线钢在不同H_2S浓度、不同pH值下的氢渗透数据

Table 1 Hydrogen permeation data of MS X65 steel in the solution with different pH value and [H_2S]

[H_2S] mmol·L^{-1}	pH	i_∞ μA	D_{app} 10^6 cm^2·s^{-1}	c_{app} 10^5 mol·cm^{-3}
	3.5	0.62	0.43	1.50
0.2	4.5	0.49	0.41	1.43
	5.5	0.11	0.08	1.24
	3.5	4.37	2.19	2.75
2	4.5	3.56	1.62	2.28
	5.5	1.51	0.57	2.07
	3.5	7.05	2.93	3.56
20	4.5	6.39	1.86	3.45
	5.5	3.43	1.03	2.49

结果表明，在相同pH值的条件下，稳态渗氢电流 i_∞、氢表观扩散系数 D_{app} 和阴极侧氢浓度 c_{app} 均随 H_2S 浓度的增大而增大，而在相同的 H_2S 浓度下，稳态渗氢电流、氢表观扩散系数和阴极侧氢浓度均随pH值的增大而减小。

3.2 不同 H_2S 腐蚀产物膜对氢渗透行为的影响

图4给出了9种不同 H_2S 腐蚀产物膜下的氢渗透曲线，从图4a~i中可以清晰看出：(1) 在所有实验范围内，有腐蚀产物膜时的稳态渗氢电流密度都要比无腐蚀产物膜时的小；(2) 渗氢电流达到稳态的时间变得更长，因此可以推断生成的腐蚀产物膜对氢的渗透能起到一定程度的阻碍作用。为了进一步了解不同 H_2S 腐蚀产物膜对氢渗透动力学行为的影响，根据公式(1~3) 计算出MS X65管线钢在不同 H_2S 腐蚀产物膜下的氢扩散系数，并与无腐蚀产物膜时的氢扩散系数进行比较，如表2所示。从表2可以清晰看出，在所有实验范围内，氢扩散系数都要比无腐蚀产物膜时的小，说明本实验条件下的不同 H_2S 腐蚀产物膜均可对氢渗透起到一定程度的阻碍作用。根据文献[19]可知，其阻碍过程发生在溶液/腐蚀产物膜界面、腐蚀产物膜/钢基体界面以及氢原子在腐蚀产物膜中的扩散过程。

为了进一步探究不同 H_2S 腐蚀产物膜对氢渗透阻碍作用的不同，表3给出了不同实验条件下有无腐蚀产物膜时的稳态电流密度及它们之间的差值，从表3可以清楚的看出，在不同实验条件下预先生成的腐蚀产物膜，对氢渗透的阻碍作用大小不同，在相同pH值条件下，高 H_2S 浓度 (2和20 mmol/L) 条件下生成的腐蚀产物膜对氢渗透的阻碍作用明显比低 H_2S 浓度 (0.2 mmol/L) 条件下的大；相同 H_2S 浓度条件下，低pH值 (pH=3.5和4.5) 条件下生成的腐蚀产物膜对氢渗透的阻碍作用比高pH值 (pH=5.5) 条件下的大。课题组前期的研究结果表明采用电化学循环伏安法快速形成的腐蚀产物膜与自然浸泡法生成膜

表2 MS X65管线钢在不同 H_2S 浓度、不同pH值下的有无腐蚀产物膜的氢扩散系数 D_{eff}

Table 2 Hydrogen diffusion coefficients of MS X65 steel in the solution with different pH value and [H_2S] of the corrosive product film

pH value	[H_2S] / mmol·L^{-1}	D_{app} without film / 10^6 cm^2·s^{-1}	D_{app} with film / 10^6 cm^2·s^{-1}
	0.2	0.43	0.14
3.5	2	2.19	0.24
	20	2.93	0.33
	0.2	0.41	0.28
4.5	2	1.62	0.41
	20	1.86	1.55
	0.2	0.08	0.07
5.5	2	0.57	0.15
	20	1.03	0.71

表3 MS X65管线钢在不同 H_2S 浓度、不同pH值下的有无腐蚀产物膜的稳态渗氢电流 i_∞

Table 3 Steady current of MS X65 steel in the solution with different pH value and [H_2S] of the corrosive product film

pH value	[H_2S] / mmol·L^{-1}	i_∞ without film / μA	i_∞ with film / μA	Difference / μA
	0.2	0.62	0.10	0.51
3.5	2	4.37	1.47	2.90
	20	7.05	4.14	2.91
	0.2	0.49	0.04	0.45
4.5	2	3.56	1.18	2.38
	20	6.39	4.08	2.31
	0.2	0.11	0.03	0.08
5.5	2	1.51	0.64	0.87
	20	3.43	3.05	0.38

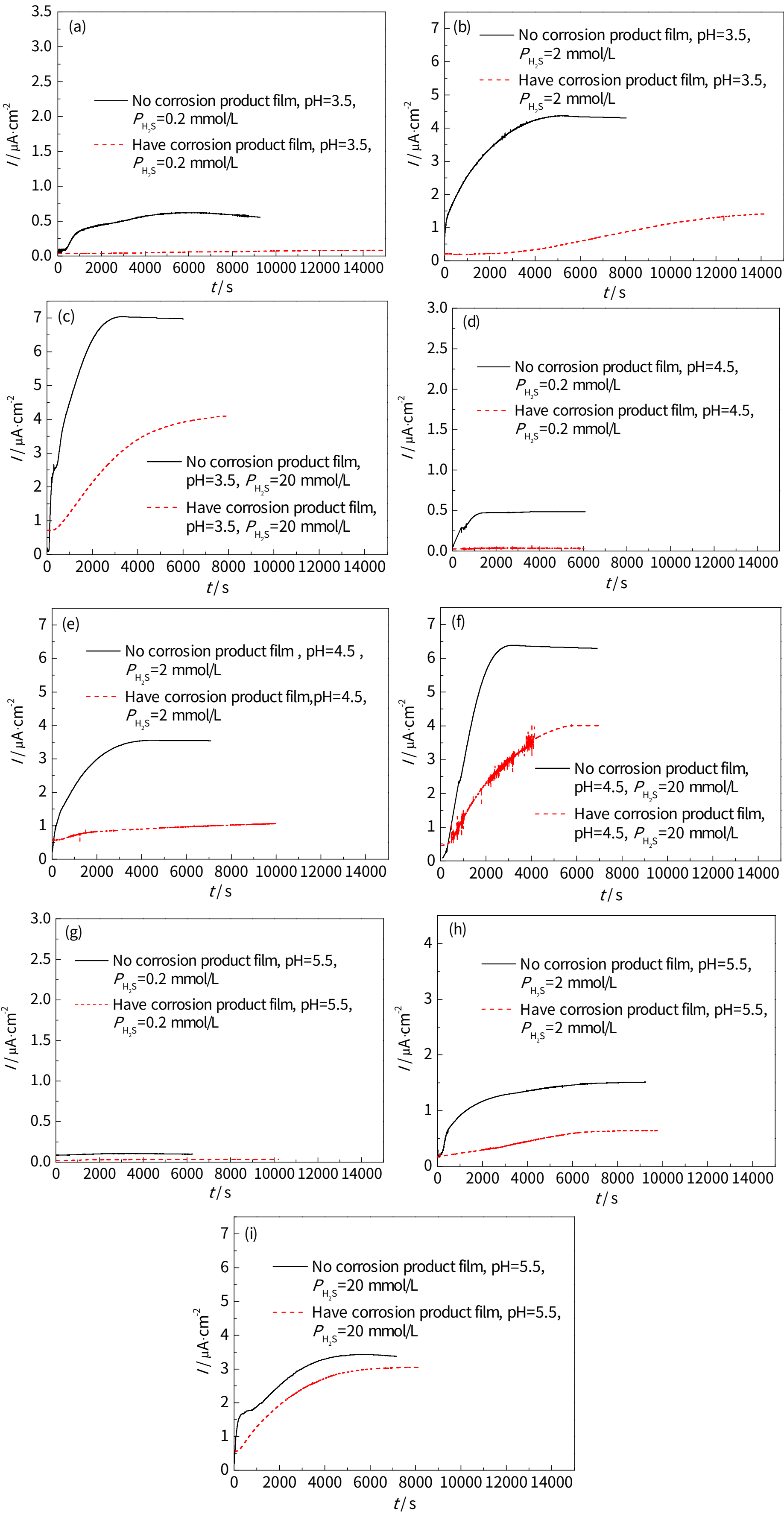


图4 MS X65管线钢在不同H_2S浓度和不同pH值下的有无腐蚀产物膜的氢渗透曲线

Fig.4 Hydrogen permeation curves of MS X65 steel in the solution with different pH value and [H_2S] of the corrosive product film: (a~c) pH=3.5 with different [H_2S], (d~f) pH=4.5 with different [H_2S], (g~i) pH=5.5 with different [H_2S]

的结构和化学成分相似[20,21]，因此，在此实验条件下，腐蚀速率随着H_2S浓度的升高以及pH值的降低而变大，在低H_2S浓度时，腐蚀速率较小，生成的腐蚀产物膜的形态呈现不均匀的颗粒状，分散在钢基体表面，随着H_2S浓度的继续增加至2 mmol/L，腐蚀产物在试样表面的覆盖范围也逐渐增加，并且在局部位置出现了分层的现象，随着H_2S浓度进一步增加到20 mmol/L时，腐蚀产物开始积聚，呈现出双层结构，靠近钢基体的内层腐蚀产物颗粒细小，覆盖在钢基体上，而外层腐蚀产物膜变得较疏松。对比试验数据说明高H_2S浓度条件下生成的双层腐蚀产物膜不会对氢的渗透起到促进作用，反而阻碍作用更大。

研究表明，在pH值为2~7范围内，随介质pH值的变化，电极表面所生成的硫化物成分、晶型、结构以及产物在电极表面的分布取向都有较大差异[22]。而又由文献[23]可知，在低的pH值，高H_2S浓度条件下，腐蚀产物膜易形成晶态的FeS和四方相硫铁矿，而在高的pH值和低的H_2S浓度下，形成非晶态的FeS，实验结果发现在含有晶态FeS和四方相硫铁矿两种混合硫化物的腐蚀产物膜对氢渗透行为的阻碍作用比非晶态的FeS腐蚀产物膜大。

4 结论

(1) 无腐蚀产物膜时，相同pH值下，稳态渗氢电流i_∞、氢表观扩散系数D_{app}和阴极侧氢浓度c_{app}均随H_2S浓度的增加而增加；相同H_2S浓度下，稳态渗氢电流密度、氢表观扩散系数和阴极侧氢浓度均随pH值的增加而减小。

(2) H_2S腐蚀产物膜对氢渗透有一定的阻碍作用，且其阻碍作用大小随着腐蚀产物膜形貌、相态变化而变化。晶态FeS和四方相硫铁矿两种相态共存的腐蚀产物膜对氢渗透行为的阻碍作用比非晶态的FeS腐蚀产物膜大。

参考文献

[1] Wan K K, Seong U K, Boo Y Y, et al. Effect of environmental and metallurgical factors on hydrogen induced cracking of HSLA steels [J]. Corros. Sci., 2008, 50(12): 3336

[2] Vedage H, Ramanarayanan T A, Mumford J D, et al. Electrochemical growth of iron sulfide films in H_2S-saturated chloride media [J]. Corrosion, 1993, 49(2): 114

[3] 卢绮敏. 石油工业中的腐蚀与防护 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001

[4] 殷光虹, 施青, 孙云宁. 管线用钢氢致裂纹 (HIC) 影响因素分析 [J]. 钢管, 2004, 33(6): 20

[5] Ma H, Cheng X, Li G, et al. The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions [J]. Corros. Sci., 2000, 42(10): 1669

[6] Davoodi A, Parkshir M, Babaiee M, et al. A comparative H_2S corrosion study of 304L and 316L stainless steels in acidic media [J]. Corros. Sci., 2011, 53(1): 399

[7] Hernandez-Espejel A , Domínguez-Crespo M A , Cabrera-Sierra R et al. Investigations of corrosion films formed on API-X65 pipeline steel in acid sour media [J]. Corros. Sci., 2010, 52(7): 2258

[8] 李明, 李晓刚, 陈钢等. 硫化氢环境下氢扩散的影响因素 [J]. 北京科技大学学报, 2007, 29(1): 39

[9] Lucio-Garcia M A, Gonzalez-Rodriguez J G, Casales M, et al. Effect of heat treatment on H_2S corrosion of a micro-alloyed C-Mn steel [J]. Corros. Sci., 2009, 51(10): 2380

[10] Yin Z F, Zhao W Z, Lai W Y, et al. Electrochemical behaviour of Ni-base alloys exposed under oil/gas field environments [J]. Corros. Sci., 2009, 51(8): 1702

[11] 崔雷, 李利巍, 邹航等. 武钢耐H_2S腐蚀X52MS钢组织及性能分析 [J]. 武汉科技大学学报, 2014, 03: 170

[12] Tang J W, Shao Y W, Guo J B, et al. The effect of H_2S concentration on the corrosion behavior of carbon steel at 90 ℃ [J]. Corros. Sci., 2010, 52(6): 2050

[13] Tang J W, Shao Y W, Zhang T, et al. Corrosion behaviour of carbon steel in different concentrations of HCl solutions containing H_2S at 90 ℃ [J]. Corros. Sci., 2011, 53(5): 1715

[14] Tongshimitsu Y J, Yasrou C, Takenao N, et al. The Characteristics of hydrogen diffusion and concentration around a crack tip concerned with hydrogen embrittlement [J]. Corros. Sci., 2002, 44(3): 407

[15] 杨怀玉, 曹楚南, 陈家坚等. H_2S水溶液中的腐蚀与缓蚀作用机理的研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20(2): 97

[16] Revie R W, Sastri V S, Hoey G R, et al. Hydrogen-induced cracking of linepipe steels. Part 1: Threshold hydrogen concentration and pH [J]. Corrosion, 1993, 49(1): 17

[17] 袁玮, 黄峰, 刘静等. 电化学方法研究X120管线钢氢致裂纹行为 [J]. 应用化学, 2012, 29(9): 1065

[18] Zhou C S, Zheng S Q, Chen C F, et al. The effect of the partial pressure of H_2S on the permeation of hydrogen in low carbon pipeline steel [J]. Corros. Sci., 2013, 67: 184

[19] Kittel J, Ropital F, Pellier J. Effect of membrane thickness on hydrogen permeation in steels during wet hydrogen sulfide exposure [J]. Corrosion, 2008, 64(10): 788

[20] 董洋洋. X52 MS耐酸管线钢在H_2S环境中腐蚀产物膜的演变 [D]. 武汉: 武汉科技大学, 2015

[21] 董洋洋, 黄峰, 程攀等. X65 MS耐酸管线钢在H_2S环境中腐蚀产物膜的演变 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2015, 35(5): 386

[22] Shoesmith D W, Taylor P, Bally M G, et al. The formation of ferrous monosulfide polymorphs during the corrosion of iron by aqueous hydrogen sulfide at 21 ℃ [J]. J. Electrochem. Soc., 1980, 127(5): 1007

[23] Liu M, Wang J Q, Ke W, et al. Corrosion behavior of X52 Anti-H_2S pipeline steel exposed to high H_2S concentration solutions at 90 ℃ [J]. J. Mater. Sci. Technol., 2014, 30(5): 504

